

Extractes i Traduccions

ESTRUCTURA ELECTRONICA I PROPIETATS FISIQUES DE L'ATOM¹

El llibre de WERNER sobre les teories modernes en química mineral, porta com a divisa aquesta frase del cèlebre químic BLOMSTAND: "La finalitat principal de la química és interpretar les combinacions moleculars per l'encadenament de llurs àtoms valent-se de llurs valences". Actualment, la distinció entre combinacions moleculars i pròpiament atòmiques ha desaparegut, precisament gràcies a WERNER, però queda encara: trobar una explicació adequada de la capacitat de combinació d'un àtom amb un nombre limitat d'altres àtoms. Aquesta propietat de la matèria revelada, sobretot, pels compostos orgànics, és una de les més importants.

Fins al començament d'aquest segle, els coneixements que hom posseïa sobre l'àtom reduïen aquest a un simple punt material. En aquestes condicions, la valença, simbolitzada en les fórmules d'estructura mitjançant ratlletes, solament expressava el fet, purament empíric, de la "tasa d'hidrogen". Actualment, el problema de la valença està subordinat al problema més general de la constitució electrònica de l'àtom. Si concebem l'àtom d'acord amb la realitat dels fenòmens subatòmics, caldrà que d'aquesta concepció brolli, igualment, una explicació dels fenòmens químics.

Sense pretendre discutir aquest problema en tota la seva extensió, em proposo, en el present article, d'assenyalar-ne alguns aspectes.

Anteriorment a l'àtom electrònic, els químics o bé s'acontentaren de considerar el lligam químic entre àtoms com un fet purament numèric—en el qual cada àtom sols podia retenir dintre de la seva zona combinatòria un nombre ben determinat d'altres àtoms—o bé, avançant un pas, localitzaven aquesta propietat en parts ben determinades de l'àtom. Aquesta darrera concepció prengué tota la seva extensió en el tetraedre de VAN'T HOFF-LE BEL. Que una part de l'àtom pogués diferenciar-se del reste topava amb la idea d'un àtom esfèric homogeni i, precisament a causa de la manca de coneixences sobre les propietats particulars d'aquest darrer, entrava més aviat en el domini de l'especulació. No era, doncs, sorprenent de veure romandre estèril la suggestió de considerar les valences com a màximes de camp resultants d'una deformació i, més tard, aquella de STARCK que amollonava la superfície de l'àtom amb electrons de valences fixes.

Les discussions sobre aquesta qüestió posen, sempre, de manifest el conflicte de les dues tesis. La primera, garantida pel formidable arsenal de la química orgànica, afir-

¹ Nicolas BOUBNOFF, *Revue des Questions Scientifiques*, setembre i novembre de 1928. Hem afegit al final algunes notes que hem judicat d'interès per ajudar a la comprensió d'aquest important treball. Aquestes notes són assenyalades entre el text amb xifres romàniques entre parèntesi.

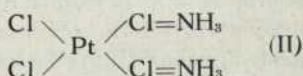
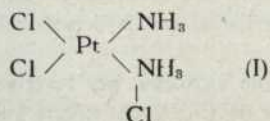
ma l'existència de forces dirigides dins l'espai, mentre que la segona s'acontenta amb un camp de força que radia al voltant de l'àtom amb tubs de força com el camp de FARADAY al voltant d'un centre elèctric.

En establir la constitució química d'un cos, els químics es guien, sobretot, per l'analogia de les propietats, per reaccions de descomposició o de síntesi, per la transformació d'un cos inconegut en un altre de constitució suposada per endavant, i combinen els àtoms de manera que els lligams responguin millor a les exigències del conjunt de les reaccions constituïdes.

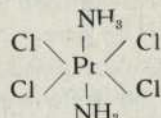
Per fer comprendre al no-químic aquesta forma de raonament una mica especial, crec que el més pràctic és recórrer a alguns exemples:

Considerem el $(CN)_6H_4Fe$. Cap químic no admetrà que tots els àtoms d'H i radicals CN són directament fixats sobre l'àtom de Fe. Una tal fórmula, no solament implicaria un nombre inusitat de valences, sinó que fóra, també, incompatible amb determinades reaccions. Així, l'ester etilat corresponent $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$ es descomposa en calent donant l'etilisonitril, cos que els químics formulen $C_2H_5-N=C$. És, per consegüent, al radical CN i no al Fe que el grup C_2H_5 és relligat.

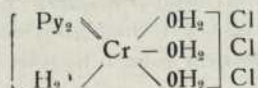
El diamoniacat del tetraclorur de platí es representava abans de WERNER per una de les dues fórmules



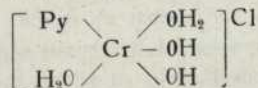
amb un nitrogen pentavalent i un clor mono o trivalent. Però, d'una banda, la dissociació electrolítica molt feble d'aquest cos fa poc probable el relligament dels àtoms de clor al nitrogen, car si així fos, serien molt més mòbils i ionitzables. Per altra banda, la fórmula II s'acorda malament amb l'aptitud que presenta aquest cos a reduir-se a l'estat de $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ amb conservació dels ions NH_3 . Heus ací perquè WERNER anà a parar a la fórmula amb àtom central



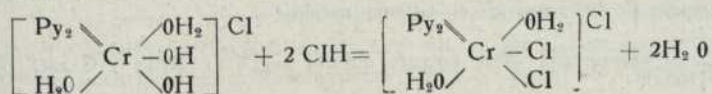
El dipiromidino-tetraquo-triclorur de crom



es transforma sota l'acció del NH_3 en una altra sal representada per

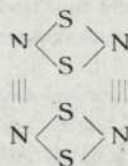


Del fet que l'acció del NH_3 ha eliminat dues molècules de ClH , podem concloure ben fonamentadament l'existència a prop del Cr de dos agrupaments OH no ionogènics. Si aquests OH formaven part d'una base del tipus $\text{Me}(\text{OH})_2$, l'acció dels dos mols de ClH sobre el cos hauria de donar



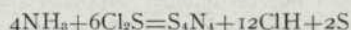
Aquest darrer producte és conegut i pot ésser obtingut per descomposició tèrmica del dipiridino-tetraquo-clorur de crom. De fet, el ClH s'addiciona simplement restituint el triclurur del qual havia partit.

M. SCHENK un dels químics que ha estudiat el sulfur de nitrogen S_4N_4 , atribueix a aquest cos la fórmula



en la qual S és bivalent i el nitrogen pentavalent, amb lligam mutu entre els nitrògens. Les raons que invoca són les següents:

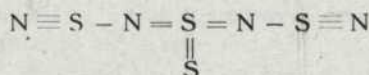
1.^a—El S_4N_4 es forma per síntesi segons l'equació:



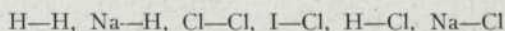
Si el S és bivalent en el biclorur, és versemblant que ho sigui, també, el S_4H_4 .

2.^a—El caràcter explosiu i el color del S_4N_4 l'acosten als diazoics, en els quals trobem el grup $N \equiv N$. A més, la reducció del S_4N_4 , a l'igual que la dels diazoics, no dona hidrazina H_2N-NH_2 , sinó solament NH_3 .

A aquests arguments, RUFF ² contesta que el S_4N_4 no es forma per reacció de la molècula de Cl_2S , que no existeix, sinó de la molècula de Cl_4S (en solució en Cl_2S_2 en proporcions que formi una mescla de composició Cl_2S). El S del S_4N_4 fóra, doncs, tetravalent. Per altra banda, la color del S_4N_4 és més aviat la d'un azoic i la reducció dels diazoics, a l'igual que la dels azoics, pot donar, en determinades condicions, la hidrazina. Finalment, basant-se sobre la constitució de determinats derivats metàl·lics que el S_4N_4 forma en NH_3 líquid, RUFF arriba a la fórmula



Aquests exemples de l'establiment d'una fórmula de constitució mostren bé que si els químics poden tenir bones raons per preferir aquesta o aquella fórmula, aquestes raons són d'ordre qualitatiu i procedeixen, més aviat, de la consideració global dels fenòmens que de l'anàlisi de llur mecanisme intern. En tot estat de causa, la línia que indica la unió dels àtoms en una fórmula d'estructura no és pas un vector, per tal com fa abstracció de la naturalesa polar o no-polar (I) del cos:



Ara, doncs, de quina forma han arribat els químics a decidir si dos àtoms combinats formen o no un compost polar? Limitem-nos als cossos minerals. La polaritat en sals com $ClNa$, $ClLi$ és evident; però en altres, P_2N_5 , ICl , S_4N_4 , sembla dubtosa. Els químics apliquen els criteris següents:

1er.—Naturalesa dels productes de dissociació en un dissolvent ionitzant com l'aigua.

2on.—Naturalesa dels productes d'hidròlisi.

3er.—Posició de l'element en el sistema periòdic

² Per a la bibliografia sobre aquesta qüestió vegi's O. RUFF i GEISEL, *Ber.* 37, pàg. 1573 (1904).

4rt.—La fórmula mateixa del cos.

Escollim com a exemple P_2N_5 . El primer criteri falla, car el cos no és soluble si no solament descomposable en l'aigua. El segon ens ensenya que els productes de la hidròlisi són NH_3 i PO_4H_3 ; el nitrogen forma, doncs, la part negativa i el fósfor la part positiva. El tercer criteri s'acorda amb el segon car essent el N de la mateixa família natural que el P (columna V del sistema periòdic), forma part del primer període de vuit elements, mentre que el P forma part del segon període, i ja és sabut que les propietats negatives s'atenuen a mesura que hom descendeix en la taula de MENDELIEFF.

El mateix cal dir per al ICl . Aquest cos dóna per hidròlisi ClH i IO_3H ; el Cl és, doncs, la part negativa i el I la part positiva, la qual cosa s'acordaria igualment, amb la posició en el sistema periòdic, car el iode és més baix i, per tant, més negatiu.

En quant al S_4N_4 , la posició dels elements no ens mostra pas gran cosa; car si bé el S és més a la dreta que el N, per altra banda està situat més avall. Els productes d'hidròlisi del S_4N_4 són NH_3 i els àcids sulfurós, sulfúric i tiosulfúric, i en aquest darrer els dos S no són pas equivalents.

Aquests exemples basten per demostrar que la diagnosi química de la polaritat d'un cos és del tot relativa i no pas exempta d'ambigüitat.

La valença química pròpiament dita i l'electrovalença d'un àtom, és a dir, el poder d'adquirir tal càrrega positiva o negativa que els químics distingien encara escrupolosament fa vint i cinc anys, són ara interpretades respectivament, gràcies a les recents recerques sobre la constitució electrònica dels àtoms, com el repartiment de parelles electròniques i com a intercanvi d'electrons.

Una primera temptativa de coordinar els fenòmens químics amb l'ajuda del model atòmic dels físics, simplificada i idealitzada per les necessitats de la causa, és deguda a KOSSEL i a LEWIS. Recordem, encara, somerament les dades de la física relatives a l'àtom:

- 1.^a—L'àtom és un sistema complex que recorda per la seva dinàmica el sistema planetari. Comporta un nucli portador d'una determinada càrrega positiva i de la gairebé totalitat de la massa. En l'estat normal de l'àtom neutre, la càrrega del nucli + és igual a la suma de les càrregues dels electrons que graviten al voltant del nucli i el nombre de les quals és, precisament, determinat per la condició precedent.
- 2.^a—La hipòtesi dels quanta selecciona com a úniques possibles entre les òrbites compatibles amb la dinàmica i la llei de COULOMB (que és aplicable a aquestes distàncies) les que satisfan a una determinada condició que SOMMERFELD expressa per l'equació següent:

$$\int p dq = nh$$

en la qual p és la impulsió generalitzada corresponent a la coordinada generalitzada q .

- 3.^a—Aquesta quantització defineix les característiques geomètriques i mecàniques de l'òrbita.

4.^a—L'estudi de les ratlles espectrals combinat a la hipòtesi dels quanta condueix a una distribució dels electrons en capes concèntriques que, de l'interior vers l'exterior són indicades per les lletres K, L, M, N, O.

Els fenòmens químics afecten solament la capa perifèrica dels electrons. Les ratlles K i L de l'espectre característic dels elements no manifesten cap periodicitat. Al contrari, la freqüència acusa un desplaçament lineal, en funció del número atòmic. Per

altra banda, les energies que cal posar en joc per desplaçar els electrons de capes quàntiques internes són tan considerables, que les afinitats químiques ordinàries són incapaces de proporcionar-nos-les. Les dades de SIEGBAHN per als nivells energètics de diverses capes de l'urani són molt suggestives sobre aquest particular. Així, la valor de ν/R (freqüència dividida per la constant de RYDBERG) serà per als dos electrons més interns de la capa K de 8477 i per a la capa B (la sexta) de 1,7; és a dir, l'energia del nivell K serà, en xifres rodones, quatre mil vegades més gran.

No cal exposar en les línies que segueixen en detall la teoria electrònica de KOSSEL prescrita ja en diversos punts. No obstant, aquesta teoria mereix, almenys, d'ésser evocada per tal de fer veure com amb l'ajuda de les suposicions més senzilles sobre la naturalesa de l'àtom electrònic. KOSSEL arriba a donar una explicació satisfactòria de nombrosos fenòmens químics i a exposar-los sota un aspecte del tot nou. Per a les combinacions polars—les úniques que ell examina—, KOSSEL fa la suposició que l'afinitat química resulta de les forces electròniques, les quals forneixen un treball cada vegada que en una reacció química l'àtom abandona o capta un electron. Aquesta pèrdua o aquesta fixació d'un electron seria deguda a la tendència dels elements a imitar la configuració electrònica estable dels gasos rars (II). En aquests darrers, la capa electrònica exterior és completa i posseeix dos electrons en l'He i vuit en els altres termes de la sèrie. Aquesta tendència a passar a l'estat d'argònid és particularment acusada en els elements netament polars del primer i del setè grup de MENDELEIEFF. Els elements dits electropositius segueixen aquesta tendència i abandonen llurs electrons exteriors (metalls mono i bivalents); els elements negatius al contrari, completen llurs capes a 8. Per simplificar la concepció estàtica de l'àtom assigna als electrons posicions fixes en la capa exterior, suposada esfèrica. El que cal remarcar és que en el pas d'un electron d'un àtom a un altre, l'electron s'incorpora a la capa de l'àtom que l'accepta i forma un conjunt electrònic que respon al d'un argònid. L'acció de l'àtom despulat o enriquit d'un o més electrons és assimilable a la d'una esfera rígida i homogènia carregada elèctricament; equival, així, a l'efecte d'una càrrega central.

En el cas d'un compost francament polar com ClNa, el mecanisme químic, segons KOSSEL, seria el següent: l'àtom de Na ha cedit el seu únic electron de la tercera capa quàntica a l'àtom de Cl que l'ha incorporat en la seva capa. Així, els dos àtoms prenen l'estructura dels argònids; el Na amb la seva capa de neon intacta (capa L) i el Cl que acaba de completar la seva (capa M). L'àtom de Na es carrega positivament i l'àtom de Cl negativament per seqüència de la pèrdua o, respectivament, del guany d'un electron. Els dos àtoms són retinguts per l'efecte electrostàtic dels camps de signes contraris. Per a KOSSEL, la força de lligam d'un àtom a un altre és, en primer terme, determinada per la càrrega de l'àtom; però aquest autor té, també, en compte el volum atòmic, l'efecte del qual és tant més intens com la càrrega és concentrada en una esfera més petita.

Passem a alguns exemples d'aplicació de la teoria. Un senzill càlcul permet trobar l'ordre de grandària de la força que uneix els dos àtoms en un compost polar del

tipus $\overset{+}{\text{Me}}\overset{-}{\text{X}}$. N'hi ha prou amb evaluar el treball de separació a una distància infinita. Per a dues esferes de càrregues $\pm e$ (el radi r és suposat de l'ordre de grandària de 10^{-8} cm) aquest treball és donat pel potencial

$$\frac{e^2}{2r} = \frac{4,78^2 \times 10^{-20}}{2 \times 10^{-8}} = 11,4 \times 10^{-12} \text{ ergs}$$

Per altra part, l'energia de l'agitació tèrmica a 17° (assimilant el MeX a un punt material) és de

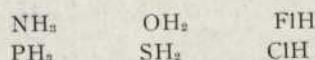
$$\frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} 1,34 \times 10^{-16} \times 291 = 5,8 \times 10^{-14} \text{ ergs}$$

Aquesta agitació és suficient per separar MeX en Me + X⁻; però en solució aquosa, que té una constant dielèctrica de K = 80, el treball és, solament, de 14 × 10⁻¹⁴ ergs⁴.

La compensació de les càrregues positives i negatives en una molècula neutra és, segons KOSSEL, relativa, per tal com permet l'acció d'aquesta darrera sobre un ion lliure. En l'amoniac, per exemple, l'àtom de nitrogen, després d'haver acceptat els tres electrons dels tres àtoms d'hidrogen, és considerat com una esfera negativa amb triple càrrega, la qual manté a la seva superfície els tres nuclis hidrogènics disposats simètricament.

El radi de l'esfera hidrogènica és suposat negligible relativament als radis de les esferes dels altres àtoms, ço que és important per les consideracions que segueixen: La molècula neutra de NH₃ no podrà atreure una altra molècula neutra d'H₂; però en solució aquosa i en presència del ion H⁺ es farà sentir l'efecte residual de la triple càrrega de nitrogen. La molècula podrà addicionar un ion H⁺ i formar el catió amoni.

La molècula d'aigua és, per raons anàlogues, una esfera d'oxigen amb dues càrregues negatives que mantenen els dos nuclis hidrogènics. En la dissociació es desprèn un ion H⁺. En presència de NH₃ i en solució s'establirà una competició entre ambdós, que tendirà a apoderar-se del ion H⁺. En resultarà un estat d'equilibri. La concentració de H⁺ disminuirà i la solució devindrà alcalina. KOSSEL demostrà l'efecte d'una càrrega negativa de l'àtom sobre l'estabilitat dels seus lligams amb l'hidrogen per l'exemple de



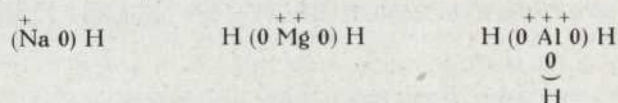
En la sèrie d'aquests cossos la dissociació electrolítica va augmentant d'esquerra a dreta, la qual cosa s'explica pel fet que la càrrega negativa de l'àtom disminueix d'esquerra a dreta.

La naturalesa bàsica o àcida d'un cos que conté el grup OH depen, segons KOSSEL, en primer lloc de la relació entre la força d'atracció de l'àtom de l'element respecte a l'oxigen i la de l'oxigen respecte a l'hidrogen. Si l'esfera del ion d'hidrogen fos sensiblement la mateixa que la dels altres àtoms, el treball de separació de MeOH en Me + OH⁻ o MeO⁻ + H⁺ fóra el mateix i no hi hauria dissociació bàsica a partir de la forma Me(OH)₂, car el lligam entre Me i els dos oxigens dependria, ara, d'una doble càrrega. En realitat, essent l'H⁺ molt petit, la distància dels

³ k és la constant de BOLTZMANN: $\frac{R}{L}$ en la qual L és el número d'AVOGADRO.

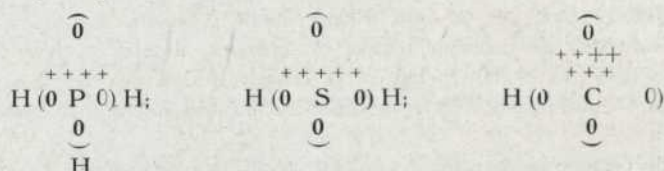
⁴ Respecte l'ús de la constant dielèctrica, valor característica dels medis microscòpics, per. evaluar l'efecte sobre una molècula isolada s'imposen reserves.

centres àtom-oxigen a nucli H + és disminuïda de la meitat i, per consegüent, el treball de separació entre O i H és doble. En la sèrie de les bases HONa, (HO)₂Mg, (HO)₃Al, representades esquemàticament per



la solidesa del lligam entre el metall i l'oxigen creix amb la càrrega del metall, mentre que va disminuint el treball de separació de l'H i de l'O, car l'efecte d'aquest darrer es fa ressentir en la càrrega central. És per aquesta raó que aquestes bases són cada vegada menys fortes; la darrera és, àdhuc, amfotera.

El mateix passa per als àcids de la sèrie



en els quals la força de l'àcid va creixent amb la força atractiva que l'àtom central, cada vegada més carregat, exerceix sobre l'O i amb la seva força repulsiva sobre cada H. En resum, tant si es tracta de bases com d'àcids, el lligam O ↔ H és influenciat, en la teoria de KOSSEL, per l'àtom central. Cal que així sigui, car del contrari hauríem de preveure per a tots els àcids la mateixa dissociació que per a l'aigua.

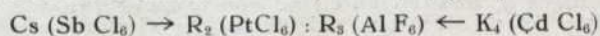
Adhuc del punt de vista quantitatiu, el model electrostàtic de KOSSEL permet calcular en xifres relatives el treball de separació, ja sigui d'un ion H⁺ ja d'un ion OH⁻, per als cossos inscrits en la taula següent:

	R0H;	R(OH) ₂ ;	R(OH) ₃ ;	R(OH) ₄ ;	R0(OH) ₃ ;	R0 ₂ (OH) ₂ ;	R0 ₃ (OH) ₃
T _H	1,67	1,56	1,53	1,52	1,39	1,26	1,13
T _{HO}	0,67	0,97	1,07	1,16	1,55	1,91	2,25

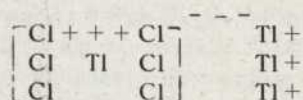
Segons aquestes xifres, el caràcter àcid no predominaria sobre el caràcter bàsic fins després de R(OH)₄; aquestes previsions de la teoria són confirmades per la manera general com es presenten els fenòmens. Remarquem que el treball de separació per a un grup OH és calculat partint de la hipòtesi que l'arranjament dels OH al voltant de l'àtom central és dels més senzills; tetraèdric, per exemple, en el cas del R(OH)₄. Després de separació d'un OH hom suposa que els tres OH restants es reagrupen de forma a situar-se en els vèrtexs d'un triangle equilatè. La diferència de l'energia potencial corresponent a les configuracions inicials i final mesura el treball de separació. Per a la separació d'un H⁺ la distribució dels OH és suposada inalterada, i hom calcula el treball suposant l'H allunyant-se a l'infinit.

El raonament pel qual hem explicat abans la formació del catió NH₄⁺ pot ésser lògicament estès a tots els anions i cations complexos.

Així, la molècula neutra de Cl₄Pt que posseeix un àtom central de càrrega positiva quàdruple (per tal com ha cedit els seus electrons a les esferes dels 4Cl) podrà, com el NH₃, addicionar anions lliures. No obstant, aquest poder addicional ve limitat per l'índex de coordinació 6. Així, en una molècula, un àtom portador de 5, 4, 3 ó 2 càrregues, pot combinar-se com a màxim, amb 1, 2, 3 ó 4 anions.

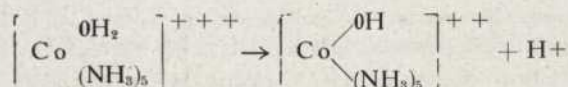


Els àtoms de feble càrrega sols molt rarament assoliran el límit teòric. Si considerem el fet que l'acció electrostàtica d'una càrrega és més gran a mida que el volum de l'àtom és més petit, comprendrem que siguin els petits àtoms els que donin preferentment complexos. En efecte, nosaltres trobem un gran nombre d'aquests darrers entre les sals de Cr, Co i Ni, elements corresponents als mínims de la corba dels volums atòmics de Lothar MEYER. L'exemple de Cl_2Ti que forma una sal doble amb el CITI



mostra bé que en el cas dels dos mateixos àtoms amb càrrega diferent és l'àtom de càrrega més forta el que domina.

L'efecte combinat de l'atracció de l'O i de la repulsió de l'àtom central sobre el ion H^+ es manifesta en les nombroses combinacions aquo i hidro. Així, si en solució aquosa és la repulsió la que s'enduu l' H^+ , aquesta determinarà la transformació següent del compost aquo:



Si, al contrari, per a un hidro en presència del ion H de l'aigua predominés l'atracció, es tindria la transformació inversa.

En aquestes consideracions electrostàtiques KOSSEL admet tàcitament la influència del camp residual i negligeix deliberadament l'acció repulsiva exercida pels àtoms o agrupaments combinats a l'àtom central.

No obstant, ell arriba a explicar perquè l'aigua i el NH_3 participen tan freqüentment en la formació dels complexos hidrats i amoniacats, i, igualment, perquè els cations complexos són, en general, menys nombrosos que els anions complexos. Les molècules H_2O i NH_3 contenen àtoms respectivament de doble i triple càrrega negativa i l'efecte del camp residual és accentuat pel petit volum atòmic del N_2 i de l' O_2 . Pel que fa als anions complexos l'explicació és la següent. L'àtom central d'una molècula és, en la majoria dels casos, positiu i ha cercat l'estructura d'un argonid cedint els seus electrons als àtoms combinats. La molècula neutra en solució tendirà, doncs, a fixar de preferència els anions. Els cations complexos es formaran quan el catió metàl·lic es posi en presència de molècules neutres (poc nombroses) amb àtom central de càrrega negativa, tals com l'aigua i l'amoniac. Quan la molècula neutra relligada a un àtom central és dissociable i l'acció repulsiva de l'àtom sobre la part dissociable del mateix signe es fa sentir, pot derivar-se un reforçament de la dissociació; aquest fenomen fou observat per ABBEG i BODLANDER.

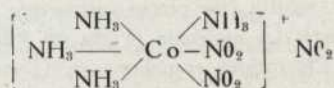
Un exemple molt bell de la influència d'una acció electrostàtica sobre el mecanisme d'una reacció és citat per BILTZ i MEINECKE. Aquests autors han provat que el Cl_4Sn no dona productes d'addició amb Cl_2 , mentre que amb l'anió Cl^- el Cl_4Sn forma l'anió $SnCl_6^{--}$. Aquest exemple mostra, igualment, que tots aquests mecanismes poden ésser interpretats diversament. Hom pot dir que la molècula Cl_4Sn , gràcies a l'acció del camp residual de l'àtom central d'estany, es combina a dos anions Cl^- ; però hom pot dir, també, que el catió Sn^{++++} es combina, en solució, amb sis anions Cl^- , per formar l'anió complex Cl_6Sn . Com es veu, el gran nombre d'a-

nions complexos pot ésser també explicat pel gran nombre de cations metàl·lics de petit volum atòmic. Aquests poden unir-se fàcilment als anions complexos, mentre que hi han molts menys anions amb càrrega elevada, i quan es presenten llur volum és gran; tindran, doncs, poca tendència a agrupar els cations. Prenem, per exemple, l'anió PtCl_6^{--} que conté un Pt amb càrrega + quadruple associat a sis anions Cl^- i calcuem l'energia lliberada en la formació d'aquest complex. Aquest càlcul es farà partint de les suposicions més senzilles (tots els ions esferes tangents de raig *un*, configuració regular plana o espacial). El treball comportarà dos termes: positiu per l'acció electrostàtica del ion de Pt sobre els ions Cl^- i negatiu per a la repulsió dels Cl^- a mesura que hom els agrupa. Aquest càlcul pot ésser estès a les càrregues de l'àtom diferents, a les quals s'associaran, successivament, 1, 2, 8 anions monovalents. El resultat del càlcul demostra que els complexos aniònics que hom obté responen a un màxim d'energia lliberada, i que encara hi ha guany de treball passant de Cl_4Pt a l'anió $\text{Cl}_6\text{Pt}^{--}$.

Aquesta exposició sumària dels fets químics interpretats en el sentit d'una força purament electrostàtica amb l'ajuda de suposicions bastant simples sobre la naturalesa del mecanisme electrònic, mostra bé el rol preponderant d'aquestes forces en nombrosos fenòmens. No obstant, les explicacions de KOSSEL no poden estendre's al cas dels cossos polars. Si l'amoniac, gràcies a la triple càrrega del seu N pot fixar un ion H^+ per formar el complex NH_4^+ , caldria, pel mateix motiu, que el C en el CH_4 pogués donar CH_5^+ per seqüència de la seva càrrega quadruple. KOSSEL explica la inexistència d'aquest ion pel fet que l'índex de coordinació es troba ja saturat en el metan. Però, precisament, aquest índex és estrany al mecanisme electrònic descrit per KOSSEL. Igualment, per esmentar solament un exemple, és molt difícil figurar-se la reacció que s'efectua entre un cos com el trinitrotetramino-cobalt



i el NH_3 . Aquest cos és tan poc dissociat que WERNER el considera com a no conductor. Sota l'acció del NH_3 experimenta una modificació profunda que el transforma en dinitro-tetramino-cobalt



La reacció té per efecte de substituir el radical NO_2 del veïnatge immediat del Co transformant-lo en ion.

Com explicar aquesta reacció en el sentit de l'acció electrostàtica invocada per KOSSEL? Una molècula neutra de NH_3 desplaça per l'efecte del seu camp residual el radical NO_2 . Hom tindria, no obstant, raons per creure que aquest darrer és combinat al cobalt per un camp electrostàtic més accentuat. Finalment, deixant de banda tota qüestió sobre el bon fonament d'aquest mecanisme, vegem que els compostos químics es presenten sota una forma molt més abstracta i devenen, per dir-ho així, esquelets electrostàtics. La individualitat hi és esfumada fins a tal punt, que cossos com el ClNH_4 i Cl_4HSb esdevenen idèntics gairebé únicament amb la inversió de signe:



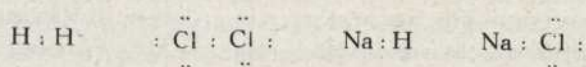
LEWIS, el mateix que KOSSEL, utilitza per interpretar els lligams entre àtoms dins una molècula el model electrònic estàtic i fa igualment cas de la remarcable estabilitat química dels argònids. El que diferencia llurs teories no és solament el fet que LEWIS plaça els electrons als vèrtexs d'un cub i que KOSSEL els associa sobre esferes. Això no afecta pas pas el fons de llur pensament. Ells haurien pogut parlar igualment d'un arranjament argònic sense especificar l'arranjament dels electrons. La diferència essencial consisteix en el fet que KOSSEL, tal com hem vist, es situa sobre el terreny electrostàtic ideal; és la càrrega central, la tendència a completar-se segons l'estructura dels gasos rars i la influència del volum sobre l'efecte de les forces, els factors que determinaran la combinació dels àtoms. Per a LEWIS, el lligam entre els àtoms no és, necessàriament, electrostàtic, sinó més aviat químic o de natura magnètica. LEWIS remarca el fet, realment digne d'atenció, que la immensa majoria dels compostos contenen en total un nombre parell d'electrons. El petit nombre de cossos que fan excepció a aquesta regla són, precisament, aquells que posseeixen propietats particulars: paramagnetisme, inestabilitat, poder addicional, com NO, NO₂, (C₆H₅)₃C.

Hom pot afegir a aquests cossos un determinat nombre d'aliatges, les fórmules dels quals són establertes per les corbes de l'anàlisi tèrmic. Els calors de formació per als compostos amb nombre d'electrons imparells, subratllats, semblen ésser lleugerament inferiors.

CaZn ₁₀	CuAl ₂	CaZn ₄	MgZn ₂	MgCd	Cu ₂ Cd ₃
20		184	160	130	115
		NaCd ₂	NaCd ₃	NaHg ₂	
		115	100	42	

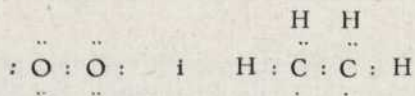
Aquesta constatació suggereix a LEWIS la idea que el lligam químic entre dos àtoms és degut a una parella d'electrons comuns a llurs capes electròniques. L'acció dels nuclis sobre la parella és antagonista. Hi haurà polaritat quan un dels nuclis la domini en la posició més exclusiva de la parella. Hom tindrà un cos homopolar quan l'acció dels dos nuclis sobre la parella és ben equilibrada.

Així, en els compostos següents, hom tindrà els lligams



En el darrer cas, el Na és retingut ja per forces electrostàtiques netament heteropolars; en casos intermediaris pot haver-hi una deformació de l'octet amb polaritat més o menys accentuada.

LEWIS invoca una raó probable per a la formació d'una parella; els àtoms tendrien a anul·lar el moment magnètic de llurs òrbites electròniques conjugant-les d'una manera apropiada en parella. Aquesta suposició sembla confirmada per un cert nombre d'observacions. Els cossos paramagnètics són, precisament, els que posseeixen un nombre d'electrons imparell o bé aquells en els quals hi ha lloc a creure amb l'existència d'electrons solitaris. Així, entre els cossos ja esmentats NO, NO₂, (C₆H₅)₃C, i també ClO₂, hom tindria O₂ i C₂H₄:



a menys que s'interpretin aquests dos darrers cossos per un lligam doble, designant el lligam per dues parelles, sense prejutjar, per això, de la manera com aquestes dues parelles es situen en l'espai



Les propietats de no saturació d'un àtom són ben reflectides en les mesures de P. PASCAL sobre la part de susceptibilitat diamagnètica atòmica a atribuir als elements a l'estat de valença variable i calculada partint de la regla d'additivitat atòmica d'aquesta propietat.

	P	As	Sb	Bi
Àtom trivalent	-100	-207	-270	-403 = $x \times 10^7$
Àtom pentavalent	-263	-430	-669	-698 = $x \times 10^7$

Hi ha, doncs, depressió del diamagnetisme per a l'àtom trivalent relativament al mateix àtom a l'estat pentavalent. Hom observa les mateixes depressions sempre que un cos comporta un doble lligam, i, per seqüència, una certa inestabilitat.

LEWIS es pregunta, i aquest punt mereix atenció, si no és en la capa electrònica veïna de la capa perifèrica, on caldria cercar els efectes de perturbació que originen les propietats dels cossos ferromagnètics. En efecte, en els dos primers períodes de vuit elements, hom tenia les capes electròniques perifèriques L i M successivament completades per 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 electrons i aquests períodes eren acabats pels gasos rars Neon i Argon amb una configuració de 2-8 i 2-8-8 electrons. Però en el primer gran període de divuit elements, la capa M de vuit electrons es transforma en una capa de divuit, abstracció feta de la subdivisió segons el nombre intern d'aquesta darrera.

Per als elements a partir de l'Escandi, els electrons aniran a completar la capa M. Amb el Cu, aquesta darrera és completa (18 electrons) i a partir d'aquest element els electrons aniran a ocupar la capa N amb vuit electrons per al Kripton.

L'existència de dues capes incompletes M i N portaria un estat de perturbació electrònica, al qual serien degudes les propietats ferromagnètiques dels elements de transició Cr—Ni. Aquesta mateixa causa explicaria la variabilitat de la valença d'aquests elements.

En efecte, els elements dels tres primers grups es ionitzen habitualment cedint tots llurs electrons perifèrics a la vegada: Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} , mentre que, per als elements amb capa incompleta, hom pot suposar que els elements serien cedits per etapes, per tal com provenen de capes quàntiques diferents. Així, les sals cuproses i cúpriques correspondrien a un tom de coure amb les capes M i N, respectivament, de 18-1 electrons, dels quals hom podria separar un o dos electrons per produir Cu^+ i Cu^{++} amb 18-0 i 17-0 electrons.

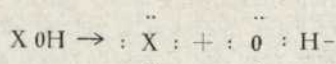
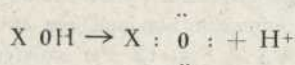
A la llum d'aquesta interpretació hom comprendria amb LEWIS perquè el fenomen químic pròpiament dit d'oxidació de SO_2 a SO_3 es distingeix de l'oxidació de Fe^{++} en Fe^{+++}



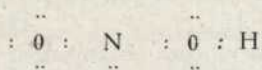
En el primer cas, el SO_2 utilitza el seu parell d'electrons per a un àtom d'oxigen. En el segon cas, per al ferro, hi hauria desprendiment d'un electron d'una altra ca-

pa. És interessant de notar que fenòmens semblants, amb variació suposada d'una capa perifèrica, comporten sempre un canvi de color: ferrós-fèrric; cromits-cromats; permanganats-manganats-manganits; vanadats-vanadits; etc. ⁵.

La interpretació de LEWIS de les bases i dels àcids no difereix, en el fons, de la de KOSSEL; en lloc de la competició per a la possessió d'un ion, hom té la competició per a la possessió d'una parella electrònica

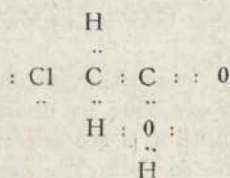


Altres explicacions semblen menys satisfactòries. Així, el feble grau de dissociació del NO₂H, que LEWIS escriu



és atribuït a la parella d'electrons solitaris (*Lone pair*) que s'oposarien a una distorsió que ha de facilitar la llibertat del ion H⁺

L'efecte del clor sobre l'acidesa de l'àcid monocloracètic seria degut a l'atracció potent que exerceix el clor sobre l'octet, atracció que es propagaria a través de la cadena fins a l'oxigen del grup OH, comportant una distorsió de l'octet de l'oxigen i l'afebliment del lligam que uneix l'hidrogen a aquest darrer.



Però per al cas del trifenil-carbinol, essent els agrupaments C₆H₅ negatius, haurien de facilitar la partida de l'H; aquest alcohol, al contrari, es comporta més aviat com a base i l'explicació de casos semblants amb ajuda de capacitats afinitàries sembla més senzilla.

Quins desenvolupaments hom pot esperar del model atòmic de LEWIS? LANGMUIR ha fet una temptativa en aquest sentit; ha especificat les condicions d'estabilitat d'una configuració electrònica amb l'ajuda d'hipòtesis nombroses i en part contràries al que es sap de la naturalesa dels electrons en física (forces repulsives i atractives). El mecanisme del model atòmic, que conté els electrons disposats en cèl·lules en les capes quàntiques de superfície 1²-2²-3²-4²—el nombre de les cèl·lules en les capes successives respon al nombre d'elements en els períodes—esdevé molt complex i del tot hipotètic quan hom passa als elements dels grans períodes. Així, el ferro té els seus electrons disposats en els vèrtexs de tres cubs concèntrics aplanats. Quan hom passa al Níquel, els dos electrons addicionals es situen en l'eix del sistema. Les propietats quí-

⁵ La variació de la capa no perifèrica porta, de vegades, a un canvi en les propietats magnètiques: així, el calió cuprós amb la Capa M completa és diamagnètica, el calió cúpric paramagnètic.

miques particulars dels elements que van del coure al bromi són interpretades per una reagrupació que condueix a una forma dita níquel. Aquest canvi s'efectua per una rotació de 45° del cub exterior, la qual cosa porta les cèl·lules no ocupades (8 per al níquel) en oposició amb les cèl·lules del cub interior. És, doncs, remarcable el caràcter artificial d'aquest model.

Per a LANGMUIR, com per a LEWIS, el lligam i la configuració que recerca l'àtom en una combinació, són el parell d'electrons i l'octet. Així, en el CO_2 i en el SiO_2 hom té, en total, $4+6+6$ electrons exteriors. Suposant que en la molècula cada àtom fos voltat per un octet, en caldrien $3 \times 8 = 24$. Per satisfer els tres octets, cal doncs, que $24 - 16 = 8$ electrons es parteixin entre quatre parells, ço que respon a tres cubs electrònics tocant-se per llurs cares. Solament el cub de silici, que conté a l'interior el cub electrònic neònic, és més gran que el cub d'oxigen, ço que dilata els dos cubs d'oxigen veïns, mentre que per al cas del CO_2 , aquests tres cubs són de dimensions iguals. Aquest fet explicaria, segons LANGMUIR, la tendència del SiO_2 a polimeritzar-se, car el camp del nucli del Silici no està tan ben protegit com el del Carboni en el CO_2 .

Per al cas de la molècula de nitrogen, és impossible de satisfer els dos octets degut a què disposem solament de 10 electrons, sense lligam triple entre els dos àtoms. Una tal disposició estaria en desacord amb la gran estabilitat de la molècula i la seva febla activitat a temperatura ordinària. LANGMUIR fa entrar aquests dos nuclis mb dos electrons en un octet comú, amb ço que la molècula devé ^o

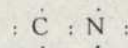


Aquesta mateixa estructura tindria l'òxid de carboni que posseeix el mateix nombre total d'electrons exteriors $4+6$.

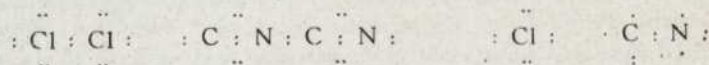
A estructura electrònica anàloga respondrien propietats físiques anàlogues.

No obstant, la molècula del nitrogen conté dos nuclis de càrrega 7 i 7, mentre que en el cas del CO les càrregues són 6 i 8, el que determina una certa polaritat i, versemblantment, una certa deformació de l'octet, que explicarà la reactivitat de l'òxid de carboni.

Hom seria igualment temptat d'atribuir una constitució semblant al radical CN de l'àcid HCN, és a dir: un octet comú voltant els nuclis de C i de N de càrrega positiva 4 i 5. L'anió negatiu CN posseeiria 10 electrons com les molècules de N_2 i CO:



El CN neutre tindria, solament, set electrons en la capa perifèrica i fóra l'anàleg del Clor. A l'igual que aquest darrer, tindria tendència a posar en comú un electron per formar la molècula de cianogen



Si aquests models fan ressorgir l'analogia entre tanta propietat física i química dels cossos CO, N_2 , Cl^- , CN^- cal, no obstant, no oblidar que en els temps en què

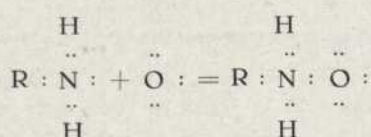
^o Els dos parells d'electrons del nivell K no són indicats.

el pes atòmic sol era la característica química important, aquestes mateixes analogies eren explicades per la valor veïna de llurs pesos moleculars.

Els lligams entre àtoms són molt diferents d'un cas a l'altre. Comparem, per exemple, els lligams que en el carboni elemental resisteixen la més violent agitació tèrmica, els lligams iònics entre el sodi i el clor, i els que, en el metan, uneixen el carboni amb els hidrògens. L'àtom electrònic pot intervenir en un lligam, sigui per un sol, sigui per dos electrons. En el cas d'una combinació homopolar, en què un dels àtoms combinats forneix un electron, el lligam és representat per



Aquest és el cas, per exemple, en la molècula de clor. Però cal, igualment, concebre una forma de lligam en la qual els dos electrons—que constitueixen aleshores una parella dita *solitària*—són fornits per un sol dels dos àtoms. És el que té lloc, per exemple, en el SO₂, en què el tercer oxigen es relliga a la parella solitària del sofre, i en els òxids d'amina, la fórmula electrònica dels quals serà



SIDGWICK representa aquesta forma de lligam per una fletxa:

Sovint aquesta diferència de notació correspon, en les sals que contenen aquestes molècules neutres, a una diferència de solidesa de les valences coordinades. Altres vegades, graus de solidesa molt diferents són, no obstant, expressats per un mateix símbol, en el qual les ratlles simples indiquen una covalença:

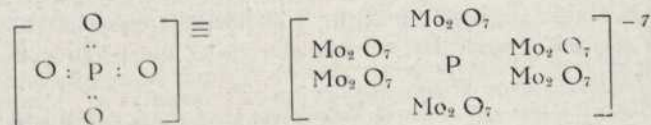


El mateix pot dir-se de les covalences. El lligam és incomparablement més robust en el cas de la molècula de clor que en el cas de l'hexòxid de clor, descobert per BODENSTEIN, HARTOCK i PADELT:



Sovint, la manera de considerar un lligam és arbitrària. En el cas de l'anió AlF₆ ≡ direm que tres fluors units per covalences i que tres anions fluor es coordinen per llurs parelles d'electrons? O bé que el catió Al⁺⁺⁺ ha coordinat els sis anions F⁻?

El poder de l'àtom per combinar-se, sigui per covalença, sigui manllevant un parell d'electrons, és limitat? El que és segur és que varia d'un període a l'altre. Així, en el primer període, del Li al F⁻, sembla que els elements no poden interessar més de quatre electrons; però ja en el segon període, aquest nombre s'eleva a 6 (com en el Cl₂Pt₂F₁₀) i a partir del rubidi hom esmenta exemples en els quals és igual a 8. Per a un mateix àtom, hom veu, de vegades, que l'octet devé un sextet. Així



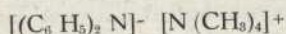
en què la segona fórmula és la de l'anió fosfomolibdic: $12\text{MoO}_6\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cal, també, preguntar-se si el nombre d'àtoms combinats per coordinació té imposat un límit. Cal, en nombrosos hidrats, relligar al catió les molècules d'aigua? I per satisfer aquest màxim de 8 que hom ha cregut poder establir, cal considerar aquestes molècules com dobles o triples? En una sal doble, tal com el $\text{K}_{12}(\text{TaF}_{120})^{12}$ o bé en l'aliatge Zn_{12}Na , aquest màxim sembla ultrapassat. Però, en quant a la sal doble, no fóra pas la seva fórmula $12\text{FK} + (\text{TaF}_{120})\text{K}_2$? i, en quant a l'aliatge, com podem saber si tots els 12 àtoms de Zn són relligats al sodi? Aquesta representació dels lligams interatòmics és, en tot cas, convencional; ella té l'avantatge de recordar que aquests lligams, malgrat llur diversitat, són tots produïts per un mecanisme essencialment idèntic, encara que de naturalesa misteriosa.

Determinats químics, com, per exemple, KNORR, simbolitzen per una òrbita electrònica el lligam entre els àtoms. L'excentricitat de l'òrbita, igual que la seva posició en relació al lligam més pròxim, caracteritzen la naturalesa del lligam. Aquest simbolisme, més senzill que el sistema de ratlles i punts, posa més en relleu la relació entre combinacions homopolars i heteropolars. En les primeres, en les quals intervé la covalença, dues òrbites electròniques abasten, a la vegada, dos nuclis veïns, per exemple els del C i els de l'H, en el cas del metan. Això no priva que els models de KNORR, per altra banda poc pràctics quan es tracta de representar el lligam atòmic de molècules més complexes, siguin, a l'igual que els cubs de LANGMUTR, símbols purament formals. No oblidem, en efecte, que àdhuc per a les molècules tan simples com H_2 , el problema plantejat per la nova dinàmica no està encara resolt.

Hom pot, també, seguint l'exemple de WAHL, abordar el problema dels lligams químics sense abandonar el terreny purament experimental de les dades espectroscòpiques; és a dir, considerar solament el caràcter quàntic de les òrbites, renunciant a tota descripció detallada del model atòmic. No obstant, així que aquest autor passa a l'estudi particular d'una combinació determinada, domini en què tot és inconegut, es veu obligat a introduir hipòtesis sobre la forma de quantització dels canvis d'òrbita, per tal de traduir el mecanisme del lligam químic. Cal preguntar-se, per altra banda, si l'àtom isolat dels físics, tal com es presenta en les condicions de llurs experiències, és, realment, comparable a l'àtom que intervé en un cos compost. Molt més, si tenim en compte que àdhuc la distribució dels electrons en sub-grups sembla que no és definitiva. Finalment, i això és molt important, la manera com WAHL tracta el problema de les molècules presenta el greu inconvenient de considerar isoladament cada àtom, gairebé sense tenir en compte la influència dels altres àtoms. WAHL examina el N, el B, el C. Escollim, com a exemples, l'amoniac i el difenil-amino-tetrametilamoni. Segons WAHL, les dades físiques fan suposar que el N atòmic presenta, en el nivell quàntic la següent distribució d'electrons: $2\text{II}_1, 3\text{II}_2$ ⁷, dos electrons que descriuen òrbites el·líptiques i tres que descriuen òrbites circulars. Per simplificar l'esquema hom fa abstracció de la capa d'heli, que no intervé en el mecanisme considerat. La hipòtesi consisteix a fer en els lligams entre metal·loïdes solament electrons d'òrbita circular, en nombre de tres per al N. En la transformació del NH_3 en NH_4 , què passa? Segons WAHL, el N tendria vers una configuració semineònica, amb quatre electrons, i passaria, doncs, de la configuració $2\text{II}_1, 3\text{II}_2$, a la configuració $(4\text{II}_2)^+$. Aquest pas s'efectuaria de la manera següent: un dels dos electrons del nivell II_1 passa al II_2 i l'altre és repetit vers el nivell superior III , on pren el caràcter d'un electron de metall alcalí,

⁷ Els índexs 1 i 2 són nombres quàntics que subdivideixen el nivell II.

és a dir, que recorre una òrbita molt excèntrica que el fa fàcilment desprensible. És així que el grup atòmic es transforma en NH_4^+ . Igualment, l'òxid de nitrogen correspondria a un estat quàntic inestable: $3II_1$, $2II_2$, tendint a transformar-se en $2II_1$, $3II_2$. El difenil-amino-tetrametilamoni forneix un curiós exemple del N en dos estats que, en l'antic llenguatge, hom hauria anomenat tri i pentavalents.



Aquest cos, en solució en la piridina, és conductor. Segons WAHL, un dels àtoms de N, el del difenil, hauria rebut un electron que l'hauria fet passar a l'estat ($2II_1$, $4II_2$)⁻, mentre que l'altre hauria devingut ($4II_2$), i els dos N s'haurien acostat a la configuració neònica.

Per al bor, l'anàlisi espectral indica una distribució $2II_1$, $1III_2$, en la segona capa quàntica. Aquesta hipòtesi no s'acorda amb els fets, que no fan preveure cap diferència entre les tres valences del B. Això, no obstant, podria potser explicar-se per la feble excentricitat de l'òrbita II_1 , veïna del cercle II_2 .

Sigui el que sigui, les consideracions precedents, sense tocar el fons de les coses seran, potser, un punt de partença útil per arribar a la solució del problema.

En els canvis i desplaçaments d'electrons que acompanyen la combinació dels dos àtoms, aquests no poden ésser considerats com a rígids. Una tal hipòtesi estaria en contradicció amb una munió de fets. Les teories del tipus de les de KNORR i WAHL, que fan variar l'excentricitat de les òrbites, impliquen, també, necessàriament, una deformació més o menys gran de l'edifici electrònic de l'àtom. En la hipòtesi d'esferes electròniques rígides, caldria, tal com ha remarcat NERNST, distingir al costat de $H + Cl^-$, els complexos $H + Cl^- H + i Cl^- H + Cl^-$ el contingut energètic dels quals és el mateix, com pot verificar-se calculant el treball de separació.

LEWIS i LANGMUIR atribueixen, sovint, a la influència de la formació de l'octet les particularitats químiques d'un cos. Els caràcters físics que actualment permeten mesurar aquesta deformació són: el moment elèctric del pol molecular i la refracció molecular per a les grans longituds d'onda, la qual va paral·lelament amb la formació dels ions ⁸. Hi ha, demés, un índex exterior, que és la color dels cossos. Hom pot efectivament, suposar que la deformació produeix, en determinats casos, una disminució de la diferència entre determinats nivells energètics. Així, el quantum $h\nu$ de la llum visible podria bastar al transport d'un electron sobre una òrbita veïna anormalment acostada, la qual cosa asseguraria l'absorció de la longitud d'onda corresponent. Sota aquest report, les dades experimentals reunides per FAJANS i per la seva escola, sobre la refracció molecular de les sals, són extraordinàriament interessants.

En primer terme, en una sal amb lligam iònic $A^+ \text{---} B^-$, la deformació del catió és, segons FAJANS, insignificant al costat de la de l'anió. Això es comprèn. En el catió, la carcassa electrònica és contractada i, per consegüent, reforçada per l'excés de càrrega positiva. En l'anió, al contrari, la carcassa es dilatada per la càrrega negativa i esdevé tant més deformable a mida que el volum iònic es troba així agrandit. Aquest és el motiu perquè la deformació mesurada per l'índex de refracció augmenta en la sèrie: $Fl-Cl-Br-I^-$, i que el catió K^+ és molt menys deformable que l'anió Cl^- .

Aquest mateix raonament electrostàtic fa preveure que per a una sal sòlida l'anió

⁸ Existeix una relació entre la constant α que mesura la capacitat de la partícula a polaritzar-se, i la refracció R ; aquesta polarització porta aparellada, segons FAJANS, una deformació de la carcassa electrònica.

serà tant més deformable com més gran sigui, i com més petit sigui el catió el camp del qual actua, i presenti una càrrega més elevada. És així que en les sals halògenes del Ag i del Na, el ion Ag^+ , que és el més petit, exerceix també l'acció deformant més accentuada. Aquesta acció augmenta per altra banda, del fluorur al iodur i és mesurable per la distància entre els àtoms dintre de la malla cristallina, si hom admet que la deformabilitat va aparellada amb l'acostament entre ions de signe contrari. El quadro de sota mostra que l'acció deformant de l' Ag^+ , que és preponderant, dóna lloc, a partir del clorur a una inversió del signe de la diferència.

	Fl	Cl	Br	I
Ag	2,58	2,78	2,89	2,83
Na	2,32	2,81	2,98	3,23
Diferència	+0,26	-0,03	-0,09	-0,40

Un molt bell exemple de la càrrega sobre el volum iònic és donat per GRIMM. La corba reproduïda per la fig. 1 ens dóna el volum iònic en funció de la càrrega nuclear per a la sèrie Ca^{++} , K^+ , Ag^+ , Cl^- , S^{--} , en què el seu acreixement és sensiblement lineal.

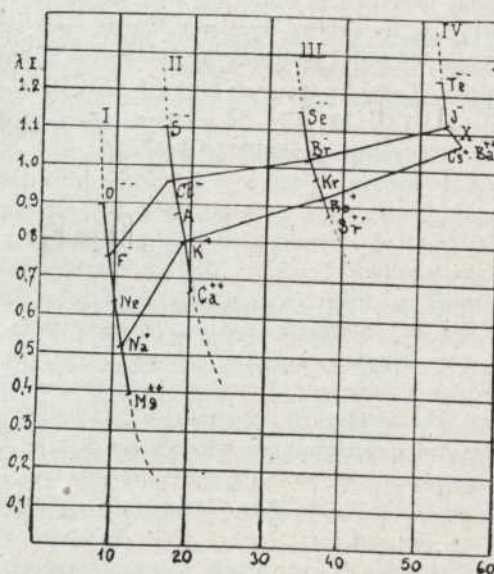
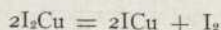


Fig. 1

La influència de la càrrega del catió sobre la deformabilitat de l'anió es manifesta en el color de nombroses sals i d'alguns òxids. Així, les sals halogenades de l' Al^{+++} són incolores, les del Ti^{++++} són colorides a partir del bromur, i les del Nb^{++++} i del Ta^{++++} a partir dels clorurs. Per altra banda, les sals de Tori són, novament, incolores, per seqüència del gran volum iònic del catió Th^{++++} . Aquesta deformació de la capa electrònica es produeix en la direcció del catió, el qual, quan la seva acció esdevé molt intensa, pot acaparar fàcilment l'electron. Així, en la sèrie de

les sals cúpriques Fl_2Cu , Cl_2Cu , Br_2Cu , I_2Cu , la deformació creix del Fl al I. Segons FAJANS, la deformació de l'aníó I⁻ és tal, que el Cu^{++} s'apodera d'un electron, ço que porta aparellada la descomposició del cos amb llibertat d'un àtom de I neutre, segons l'equació ⁹



Les consideracions precedents es limiten als lligams iònics. Entre aquests darrers i els lligams de pura covalença, hi ha tota una gama. Què passa quan un lligam amb deformació accentuada degenera en covalença? Les condicions d'estabilitat no essent iguals sobre les òrbites que enllacen a la vegada els dos nuclis, hom no pot parlar d'una deformació en el sentit propi. Les mesures òptiques indiquen que per al Ti^{++++} la deformació augmenta del Cl al I. Del fet que el volum iònic del silici és més petit, sembla deduir-se una accentuació d'aquest efecte per al Cl_4Si . Res d'això; les mesures de refracció revelen una rigidesa superior, àdhuc, a l'existent en el ion Cl^{-10}

Estudiant d'aprop les combinacions entre elements hem reconegut, en el que precedeix, que l'octet no representa pas la sola configuració ni el sol nombre d'electrons vers els quals l'àtom sembla tendir. Per als elements dels grans períodes, i sobretot per a les terres rares, apareix àdhuc com a cert que els electrons de la capa perifèrica no són pas els únics que poden participar en els lligams químics. Aleshores, són aquests determinats pel nombre d'electrons perifèrics, per la relació d'aquest nombre al nombre total, o per la configuració de les capes interiors?

En els cossos cristallins, si hem de jutjar per llur temperatura de fusió, suposada proporcional a l'energia requerida per a la desagregació de la xarxa, el lligam interatòmic sembla ésser tant més robust a mida que els àtoms disposen de més electrons perifèrics. D'aquest punt de vista, les dades experimentals esmentades per FRIEDRICH, LIESELBOLT i SITTIG són interessants. En llenguatge antic, hom diria que la temperatura de fusió creix quan un lligam simple es transforma en un lligam múltiple. En el sistema periòdic, els punts de fusió passen per un màxim en la sèrie **C**, Si, Ti, Zr, Hf. La taula següent permet comparar els punts de fusió dels metalls alcalins i dels elements del quart grup:

Un electron perifèric					Diversos electrons perifèrics				
Li	Na	K	Rb	Cs	C	Si	Ti	Zr	Hf
186	98	62	38	26	Infus.	1420	2200	1700	2600

La natura geomètrica de la xarxa, és a dir, la disposició dels àtoms en l'espai, no sembla pas, en el que es refereix a la solidesa del lligam, jugar un rol determinant, per tal com Ta, Mo, Wo, que disposen de cinc i de sis electrons, són tots tres igualment poc fusibles, amb tot i que posseeixen la mateixa xarxa cúbica centrada que els

⁹ Aquest canvi d'electrons com a cas límit d'una deformació, no facilita pas la representació de les òrbites en els casos de valença i de covalença. Per altra banda, l'explicació proposada per a la coloració de les sals de coure és, també, discutible. FAJANS atribueix aquesta coloració a la deformació de les capes electròniques de les molècules d'aigua atretes pel catió; car les sals amb anions poc deformables, Fl_2Cu i SO_4Cu , éssent incolores a l'estat anhidre se'n seguiria que el catió Cu^{++} ho fóra igualment. Però, aleshores, com interpretar la coloració donada pel coure en la perla de bòrax i en la flama? No fa pas molt de temps que les experiències sobre la migració del SO_4Cu eren considerades com il·lustradores del punt de vista oposat.

¹⁰ En efecte, la part de refracció a atribuir per a cada àtom de clor en el Cl_4Si és de 7,01 (en lloc de 9,00 per a l'aníó lliure); en el $ClTi$ és, contràriament, de 9,27.

metalls alcalins Li, Na. Contràriament, la naturalesa del lligam atòmic o iònic sembla exercir una gran influència. Dos cossos de la mateixa xarxa: FNa i NZr fonen a les temperatures molt diferents, respectivament, de 1000° i 3000°. En la sèrie dels cossos: FNa, OCa, NSc, CTi, la rigidesa del lligam, mesurada per la temperatura de fusió, aniria aparellada amb la transformació gradual en lligam de covalença i, també, amb el nombre d'electrons perifèrics disponibles per als lligams.

Adhuc, a l'estat líquid, el treball d'evaporació, proporcional a la temperatura absoluta d'ebullició, depèn de l'esfera d'acció molecular i aquesta dels camps de força entre els àtoms de la mateixa molècula; la temperatura d'ebullició serà, doncs, un índex de la natura del lligam iònic o covalent. Efectivament per als punts d'ebullició es té:

FNa	CNa	BrNa	INa
1695°	1441°	1323°	1300°

mentre que una sèrie de compostos homopolars ens dona

Fl ₄ Si	Cl ₄ Si	Br ₄ Si	I ₄ Si
-90°	-57°	+153°	+240° aprox.

Aquesta diferència s'explica dins la sèrie de les sals per l'afebliment del lligam a mesura que el volum iònic augmenta, mentre que, en el cas d'un lligam covalent, és la massa de la molècula la que sembla entrar en joc. SIDGWICK, en una monografia molt documentada sobre la valença, proposa de comparar els diversos compostos químics amb el nombre total de llurs electrons perifèrics i el nombre d'electrons interessats, això amb l'objecte de desprendre's de tota hipòtesi arbitrària respecte la naturalesa del lligam i de l'àtom. Del quadro que dona dels compostos de sofre amb el nombre dels electrons compromesos i no compromesos, hom no en pot concloure una regularitat ben neta.

Els electrons d'una capa de número quàntic principal *n* es classifiquen segons el número quàntic intern *k*. Al començament, per raons de simetria, BOHR els havia repartit en grups igualment nombrosos; així en la tercera capa quàntica, hi havia 6, 6, 6 electrons. Actualment, els físics han adoptat la nova subdivisió electrònica de BOHR, MAIN, SMITH i STOMER, la qual fa intervenir un tercer número quàntic *J*. Per l'objecte que ens ocupa, basta amb retenir que els electrons s'acumulen dins de les capes quàntiques successives seguint un mateix esquema, progressivament desenrotllat. Per a les capes quàntiques 2 i 3, hom tindria, per exemple,

$$2^a \quad 2: 2 \text{ i } 4:$$

$$3^a \quad 2: 2 \text{ i } 4: 4 \text{ i } 6:$$

en què cada capa quàntica comença amb el subgrup de dos electrons. Aquesta noció permet explicar determinades particularitats dels elements, a condició d'atribuir als elements d'aquest subgrup una certa inèrcia del punt de vista dels lligams químics i, notablement, una aptitud molt feble a formar electrovalences per transmigració a la capa perifèrica d'un altre àtom. És així que el fluor forma amb el iode, per acció directa i amb un gran desprendiment d'energia, el pentafluorur, cos remarcablement estable, per tal com no comença a descomposar-se fins a 400°-500°. El fet de tenir el iode un total de set electrons, invita a esperar que tots set prenen part a la combinació covalent amb set àtoms de fluor; però dos electrons, almenys, resten polaritzats. Entre els metalls pesants, del Hg al Bi, el repartiment electrònic serà el següent, fent abstracció de les cinc capes quàntiques inferiors:

Element	Nombre atòmic	6. ^a capa quàntica	
		6 ₁	6 ₂
Hg	80	2	—
Tl	81	2	1
Pb	82	2	2
Bi	83	2	3

El mercuri solament disposa per als lligams químics de dos electrons del subgrup 6₂. Això explicaria perquè el Cl₂Hg és mal conductor, els lligams essent probablement covalents. Hom invocaria raons anàlogues per a la trivalença del bismut i la poca estabilitat de les sals tetravalents de plom.

Tal com ha estat dit més amunt, les propietats de les terres rares semblen dependre de les capes quàntiques inferiors. El Ce, tetravalent, és habitualment separat de les terres rares trivalents. La distribució electrònica, pot explicar satisfactòriament aquesta diferència?

En els nivells quàntics principals, la distribució dels electrons en subnivells, seguint els números quàntics interns (fent abstracció dels nivells inferiors primer a tercer), serà per al Ceri i les terres rares: ¹¹

n =	4			5			6		
	1	2	3	4	1	2	3	1	
Ceri	2	2 i 4	4 i 6	1	2	2 i 4	1	2	
Terres rares	2	2 i 4	4 i 6	x	2	2 i 4	1	2	

en què x varia de 2 a 14.

Al nivell quàntic IV₄, el Ce solament posseeix un electron, mentre que les terres

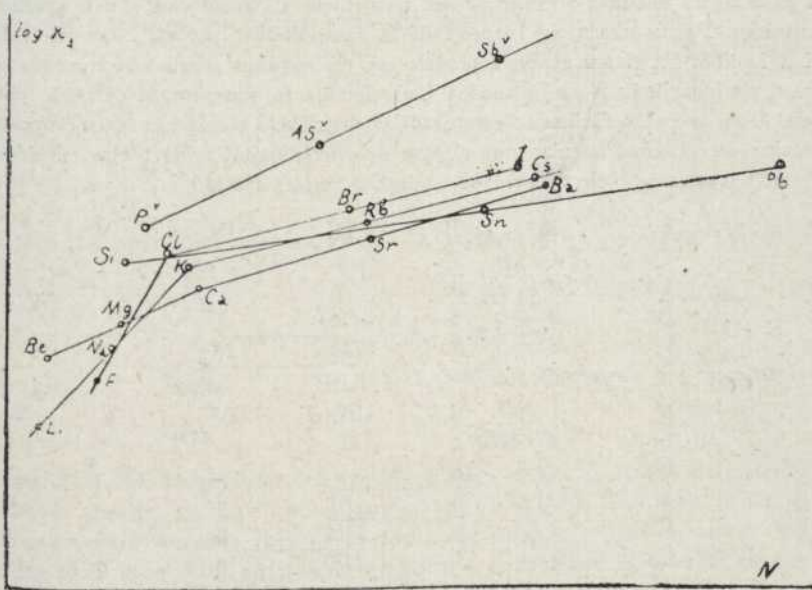


Fig. 2

¹¹ n essent els números quàntics principals i K els números quàntics interns.

rars, del Ce al Hf, en tenen de 2 a 14. Si la trivalença comuna a totes les terres rares és versemblantment deguda a la similitud de llurs nivells VI₁ i V₅ és admissible atribuir la tetravalença del Ce a l'únic electron del nivell V.

Adhuc propietats químiques diferents, en una sèrie de compostos anàlegs, amb el mateix nombre total d'electrons perifèrics i el mateix nombre d'electrons compromesos en els lligams químics, poden explicar-se per la diferència dels ecrans electrònics. Així, els compostos Fl₆S, Fl₆Se, Fl₆Te posseeixen tots tres un bi-sextet electrònic. L'estabilitat d'aquests cossos disminueix del S al Te: el Fl₆S no és descomposat pels àlcalis en calent; el Fl₆Te és fàcilment hidrolitzable. Heus ací la composició electrònica atribuïda a l'àtom central:

n:	I	II	III	IV	V (nivell quàntic)
S	(2)	(8)	6,6		
Se	(2)	(8)	(18)	6,6	
Te	(2)	(8)	(18)	(18...)	6,6

Aquesta diferència, no fóra deguda al fet que el bi-sextet 6,6 acosta successivament les capes (8), (18) i la capa incompleta (18...)?

Els físics tenen l'habitud de situar la seu dels fenòmens magnètics en les capes electròniques perifèriques. Existeix, segons tota probabilitat, una relació entre les propietats magnètiques mesurades amb ajuda de la susceptibilitat *X* i el caràcter de la capa. N'hi ha prou a considerar l'aspecte de les corbes d'HONDA, per als sis cossos simples, i de PASCAL. Aquest darrer introdueix la susceptibilitat atòmica d'un element en un compost com a constant additiva d'aquest compost. Els elements la capa electrònica dels quals experimenta una modificació—elements de transició i terres rares—presenten un paramagnetisme més o menys acusat, mentre que els gasos rars són francament diamagnètics. PASCAL assenyala l'aspecte de la susceptibilitat per als elements d'una mateixa família. En el seu gràfic, reproduït ací, els nombres atòmics són portats en abscisses, els logaritmes *X* en ordenades. Cada família és representada per una línia trencada. Hom reconeix fàcilment, comparant la distribució electrònica dels elements, amb el canvi de coeficient angular, que el punt de discontinuïtat de la corba coincideix amb el canvi d'increment electrònic. (És enquadrat en les taules.)

n.	I	II	III	IV	V
F	2	7			
Cl	2	(8)	7		
Br	2	8	(18)	7	
I	2	8	(18)	18	7

Igualment per als metalls alcalins:

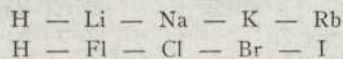
n:	I	II	III	IV	V	VI
Li	2	1				
Na	2	(8)	1			
K	2	(8)	8	1		
Rb	2	8	(18)	8	1	
Cs	2	8	(18)	8	8	1

L'efecte de la càrrega no basta a explicar el canvi bruscat del coeficient angular; cal, doncs, atribuir-lo al filtre electrònic. Contràriament, àtoms amb càrrega diferent, però amb ecran electrònic idèntic, manifesten la mateixa susceptibilitat. Aquest fet ha

estat remarcat per WEBER. Així, per als cations Cr, Mn, Fe, els nuclis dels quals porten les càrregues 24, 25, 26, es té:

Cr ⁺⁺ x = 0,011	Mn ⁺⁺⁺ 0,011	Mn ⁺⁺ 0,015	Fe ⁺⁺⁺ 0,015
[2][8][2(2 1 4)4] ⁺⁺	[2][8][2(2 1 4)4] ⁺⁺⁺	[2][8][2(2 1 4)5] ⁺⁺	[2][8][2(2 1 4)5] ⁺⁺⁺

En comparar les distribucions electròniques amb la constitució dels compostos, sembla que molts punts no han merescut, fins ara, l'atenció suficient. Si, començant pels casos més simples, hom hagués, primer, recercat la distribució electrònica i la naturalesa del lligam en els compostos que els elements de la mateixa família donen entre ells, tals com:



hom hauria estat portat a preguntar-se, entre altres coses, perquè entre les combinacions dels àlcals entre ells solament és coneguda la de fórmula KNa₂, a què és deguda la més gran estabilitat del Fl comparat amb el I; per què el Cl-Cl és estable, mentre que el Cl-Br és, segons tota probabilitat, inexistent? Poden aquests fets ésser explicats per l'electroafinitat de l'àtom positiu o negatiu (poder ionitzant), per la càrrega del nucli i pel volum atòmic? Si volem comparar entre ells els elements del punt de vista de la seva relació química, és essencial, si hem d'actuar lògicament, d'escollir els elements estrictament comparables, és a dir, de la mateixa estructura electrònica. Així, per exemple,

Li	Na	Cu	Ag
Fl	Cl	Br	I

posseeixen el mateix ecran electrònic amb, respectivament, 1 a 7 electrons. Reunint en una taula els compostos que formen entre ells, hom obté: ¹².

	(2)1	(2)(8)1	(2)(8)(18)1	(2)(8)(18)(18)1
	Li	Na	Cu	Ag
Li	o	o	?	?
Na	o	o	?	o
Cu	?	?	o	o
Ag	?	o	o	o
	(2)7	(2)(8)7	(2)(8)(18)7	(2)(8)(18)(18)7
	Fl	Cl	Br	I
Fl	Fl ₂	o	Br Fl ₃	I Fl ₅
Cl	o	Cl ₂	BrCl (?)	{ ICl ICl ₃
Br	BrFl ₃	BrCl (?)	Br ₂	BrI (?)
I	IFl ₅	{ ICl ICl ₃	I Br (?)	I ₂

Tenint en compte la propietat dels metalls propers (Ag, Cu, Au) de no donar combinacions, és almenys probable que les parelles Li-Cu, Li-Ag, Na-Cu no donin igualment combinacions. Aquestes dues taules confirmen, doncs, allò que ja sabem, que en àtoms que tenen un electron exterior la tendència a combinar-se és inferior que en els

¹² El signe O indica l'absència certa de la combinació. El signe (?) l'absència de dades, ja sigui perquè les mesures no hagin estat fetes, ja perquè les coordinacions no s'hi presten. Les combinacions BrCl, BrI són dubtoses.

àtoms del mateix filtre que tenen set electrons exteriors. No oblidem pas, no obstant, l'existència del cos KNa_2 .

Si hom passa a l'examen dels compostos binaris AB que els elements del grup I i del grup VII donen entre ells, hom obté, per als metalls de les subfamílies A i B, respectivament, les taules:

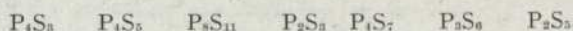
			Cl	Br	I
[2]1	Li	Fl Li	$\text{Cl}_2\text{Li}, \text{ClLi}$	BrLi	ILi
[2][3]1	Na	FINa	$\text{Cl}_2\text{Na}_4, (?)$, ClNa	BrNa	INa
[2][8][8]1	K	FIK	$\text{ClK}_2 (?)$ ClK	$\text{BrK}, \text{Br}_3\text{K}$	$\text{IK}, \text{IK}_2 (?)$ I_3K
[2][8][18][18]1	Rb	FIRb	ClRb	$\text{BrRb}, \text{Br}_3\text{Rb}$	$\text{IRb}, \text{I}_3\text{Rb}$
[2][8][18][18][8]1	Cs	FICs	ClCs	$\text{BrCs}, \text{Br}_2\text{Cs}, \text{Br}_3\text{Cs}$	$\text{ICs}, \text{I}_3\text{Cs}, \text{I}_5\text{Cs}$

i per als metalls dels grups del Cu

		Fl	Cl	Br	I
[2][8][18]1	Cu	$\text{FICu}, \text{Fl}_2\text{Cu}$	$\text{ClCu}, \text{Cl}_2\text{Cu}$	$\text{BrCu}, \text{Br}_2\text{Cu}$	$\text{ICu}, \text{I}_2\text{Cu}, \text{I}_4\text{Cu}$
[2][8][18][18]1	Ag	$\text{Fl}_2\text{Ag}, \text{FlAg}$	$\text{ClAg}_2, \text{ClAg}$	$\text{BrAg}_2, \text{BrAg}$	IAg
[2][8][18][32][18]1	Au	FlAu	$\text{ClAu}, \text{Cl}_2\text{Au}, \text{Cl}_3\text{Au}$	$\text{BrAu}, \text{Br}_2\text{Au}$	$\text{IAu}, \text{I}_3\text{Au}$

En la subfamília A, el poder de formar compostos superiors augmenta per als bromurs i iodurs, sobretot per al Rb i el Cs. Quines foren les hipòtesis a fer a propòsit de la influència del filtre? Els electrons que intervenen en el lligam iònic són manllevats a la capa quàntica IV per al Rb, i a la IV i V per al Cs? És la presència de la capa IV amb 32 electrons que és causa de la trivalència de l'or? A què és deguda la diferència entre el Cu i l'Ag?

Les consideracions precedents solament constitueixen una manera d'enfocar el problema. Caldria, en tot cas, no limitar-les als cossos corrents, sinó estendre-les a tots els compostos binaris que la tècnica moderna ha fet accessibles. Determinats d'aquests compostos molt sovint són considerats anormals i negligits. Aquesta distinció, és, evidentment, arbitrària, car els compostos corrents són aquells amb els quals l'atzar ha volgut que operéssim. Fóra molt interessant de recercar per què el fosfor dóna amb el sofre compostos tan nombrosos. Considerant solament els menys dubtosos, es té la sèrie imponent:



No obstant, el nombre d'electrons de què disposen el S i el P és el mateix que per al O i N: $6 + 5$.

En estudiar, en el que precedeix, la distribució electrònica dels àtoms compromesos en les diverses combinacions, hom ha considerat solament l'estat final, sense ocupar-se del mecanisme mitjançant el qual s'hi arriba. Això era el més prudent. L'exemple de la teoria de WAHL ens ha demostrat, en efecte, a quina mena d'especulacions s'arriba quan hom s'endinsa en aquest camí. També hem vist que les interpretacions de FAJANS no podien ésser preses al peu de la lletra, en el que es refereix a la descomposició del I_2Cu . Si, en el cas d'un lligam iònic, reaccions tals com $\text{Na} + \text{Cl}$ s'interpreten com un salt electrònic, basta considerar una reacció com $\text{P}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{I}$, per constatar el grau de complicació a què s'arriba. Hom dirà que l'agrupament CH_3 amb els seus set electrons, s'uneix al P, el qual en el compost $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ disposa ja d'un octet complet. Gràcies al quart grup CH_3 , el nombre d'electrons de la capa del P esdevé 9. El P es desprèn, no obstant, d'un electró que cedeix al I, donant $\text{P}(\text{CH}_3)_3 + \text{I}^-$. Però, no es pot suposar igualment bé que $\text{CH}_3 +$ coordina la parella d'electrons del P?

Escrivint la fórmula d'un compost $A^m B^n$, els químics el consideraven tàcitament com a una entitat immutable, independentment de l'estat físic de la molècula. S'exceptuava, però, el cas d'una solució diluïda, en la qual per una intervenció poc comprensible del dissolvent, aquesta entitat es partia en $A^+ + B^-$. Actualment, hom sap que, tot al contrari, el lligam entre els àtoms i subsegüentment el caràcter mateix de la molècula poden ésser profundament modificats per l'acció del medi que envolta aquesta darrera. Per exemple, una molècula de Cl_2Hg a l'estat gasós ja no és el que era a l'estat sòlid. En el transcurs de la sublimació és deformada i l'aportació corresponent d'energia potencial explica el feble calor latent i, per seqüència, la volatilitat del compost.

GROSS assenjala curiosos exemples d'estructures que conduirien a suposar, valent-se del criteri de la més petita distància interatòmica, reunions d'àtoms molt diferents de les que suggereix la constitució química. Així, en la calcopirita, tot el S fóra unit al Cu i el Fe no seria sulfurat. En el Zircon, Si_2O_2Zr , hi hauria al costat del SiO_2 , una parella d'àtoms d'O (anions?) i un àtom de Zr (catió). En solució, una molècula pot experimentar, igualment, modificacions profundes. No ha estat HANTSCH portat, per l'estudi de les propietats òptiques, a atribuir dos estats diferents als àcids ClH i NO_2H , en solució aquosa i en solució etèria? Sigui quina sigui l'opinió que hom pugui tenir sobre la polèmica entre HANTSCH i von HALBAN, és poc dubtós que el lligam entre els àtoms es modifica molt d'un cas a l'altre (de covalença en lligam iònic). Aquest canvi no té res de sorprenent si hom considera que en el sinus de la solució la molècula troba altres molècules, el camp electrostàtic de les quals pot actuar sobre els seus lligams interatòmics. Per petit que sigui el moment elèctric d'una molècula tan petita com la dels hidrocarburs, la sola existència d'aquest moment basta a fer probables influències d'aquest gènere.

El model elèctric de l'àtom atribueix a les accions electrostàtiques la causa dels fenòmens químics. No estarem obligats a recórrer a factors molt diferents? Es pot aspirar a poder explicar un dia d'aquesta manera totes les varietats de lligams químics, tant els lligams entre els àtoms del diamant com els existents entre els àtoms del $CINa$, del CH_4 , del NSc ; els lligams que, en els hidrats, uneixen les sals a l'aigua o, encara, aquesta darrera en determinats cossos com els èters haloidis? Les opinions sobre aquesta qüestió estan encara ben dividides. BORN considera, efectivament, les forces químiques com de natura essencialment elèctrica. Un dels arguments en apoi d'aquesta tesi és la perfecta concordança entre les valors de l'energia U de la xarxa deduïdes de les dades tèrmiques (cicle de BORN) i les que es calculen amb l'ajuda de les fórmules de potencial establertes per BORN i LANDÉ. Per a les sals halògenes dels metalls alcalins, la concordança és, en efecte, extraordinàriament remarcable, com en dona fe la taula següent, en què les energies són expressades en Kg-Cal per mol ¹²

	U obs.	U calc.		U obs.	U calc.
$CINa$	183	182	ClK	165	164
$BrNa$	170	172	BrK	154	156
$I Na$	139	138	IK	144	145

L'energia de la xarxa és, per definició, la calor de formació a partir del catió i de l'anó gasós.

¹² El càlcul de l'energia amb l'ajuda del potencial de la xarxa dels metalls alcalins és simplificat per la simetria d'aquest darrer, que permet reduir a un terme únic B/r^k tots els termes dependents del moment elèctric i del moment d'inèrcia.

Segons BORN, l'acord entre les dues sèries de valors bastaria a provar que la part de les forces no electrostàtiques ha d'ésser, en tot cas, molt reduïda. Cal, no obstant, remarcar que el càlcul fa intervenir un exponent n en un terme B/R , el qual exponent depèn de l'arranjament geomètric suposat dels electrons (aquest exponent és igual a 9 per a un cub, a 5 per a un tetraedre; en tot cas és molt diferent del que és exigut per la llei de COULOMB).

Contràriament a les idees de BORN, GROSS admet l'existència de forces d'un caràcter no-electrostàtic i invoca l'argument que els àtoms a falta de tals forces cercarien, necessàriament, l'assemblatge més compacte, sigui el cub amb cara centrada, sigui la malla exagonal. Caldria, àdhuc, esperar que determinats cristalls, per exemple els d'Àu i d'Ag, prenen adés l'una, adés l'altra d'aquestes configuracions. De fet, els àtoms són lluny de presentar sempre l'assemblatge més compacte. Al costat del tipus realitzat en la sal gemma, hom troba, per exemple, el que en el diamant confereix a l'edifici una densitat de 2,18 vegades més febla que la corresponent a un cub de cares centrades. Davant de tals divergències d'opinió, és ben difícil d'adoptar un judici definitiu. En tot cas, el model electrònic és, encara, lluny de poder explicar tots els casos d'isomeria geomètrica (àcids maleïc i fumàric) o encara les formes enancimorfes del carboni i totes aquelles que els treballs de POPE, de MEISENHEIMER i d'altres han fet conèixer per al gür, l'estany, el sofre i el seleni.

És d'esperar que l'acumulació constant dels fets d'experiència portarà pròximament a algun progrés definitiu en el domini tant interessant de l'estudi de l'àtom i del seu mecanisme íntim.

NOTES

I. ENLLAÇOS HOMOPOLARS I HETEROPOLARS

Aquesta classificació és introduïda per KOSSEL. Aquest físic situa en la categoria dels enllaços homopolars aquells que es deuen a la fusió de les òrbites dels electrons (com H-H, N-N). La fig. 3 dóna un exemple relatiu a la molècula d'hidrògen segons

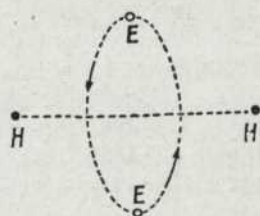


Fig. 3

DEBYE. La reunió dels dos electrons (un corresponent a cada àtom d'H) sobre la mateixa òrbita l'explica per la fusió de les òrbites respectives en acostar-se els dos àtoms.

L'enllaç heteropolar o simplement polar és, en canvi, el degut a l'intercanvi o desplaçament d'electrons de les òrbites quàntiques, ço que origina formació de ions que s'atrauen per donar lloc a la molècula del cos polar. Aquest intercanvi porta a la formació d'argònids o sigui a fixar, per guany o per cessió, la capa perifèrica amb 8 electrons, configuració de l'argon i altres gasos rars.

Sistema periòdic dels elements químics

O	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
2 He 4.00	3 Li 6.94	4 Be 9.02	5 B 10.82		6 C 12.000		7 N 14.008		8 O 16.000		9 F 19.00				
10 Ne 20.2	11 Na 22.997	12 Mg 24.32	13 Al 26.97		14 Si 28.06		15 P 31.04		16 S 32.07		17 Cl 35.457				
18 Ar 39.94	19 K 39.104	20 Ca 40.07	21 Sc 45.10		22 Ti 47.90		23 V 51.0		24 Cr 52.01		25 Mn 54.93		26 Fe 27 Co 28 Ni 55.84 58.97 58.68		
	29 Cu 63.57	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72		32 Ge 72.60		33 As 74.96		34 Se 79.2		35 Br 79.916				
36 Kr 82.9	37 Rb 85.45	38 Sr 87.63	39 Y 88.95		40 Zr 91.25		41 Nb 93.5		42 Mo 96.0		43 Re		44 Ru 45 Rh 46 Pd 101.7 102.9 106.7		
	47 Ag 107.880	48 Cd 112.40	49 In 114.8		50 Sn 118.70		51 Sb 121.76		52 Te 127.5		53 I 126.92				
54 X 130.2	55 Cs 132.81	56 Ba 137.37	57 La 138.90	58 - 71 Terres rares ⁽¹⁾	72 Hf 178.6	73 Ta 181.5	74 W 184.0	75 Ma	76 Os 77 Ir 78 Pt 190.9 193.1 195.2						
	79 Au 197.2	80 Hg 200.61	81 Tl 204.39	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 210.0	85								
86 Rn 222.0	87 ⁽²⁾	88 Ra 225.97	89 Ac 227	90 Th 232.12	91 ⁽²⁾	92 U 238.17									

(1) Terres rares: 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Ill 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tu 70 Yb 71 Lu
140,2 140,92 144,27 150,43 152,0 157,3 159,2 165,52 163,5 167,7 169,4 173,5 175,0

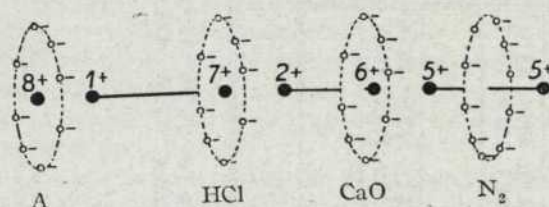


Fig. 4

La fig. 4 dona alguns exemples que aclariran aquests conceptes. Per a l'A un nucli amb 8 càrregues + i la capa externa (les més internes no són indicades) amb 8 electrons, dona l'estabilitat ja notada d'aquest gas rar. El mateix anell es troba en les molècules de ClH i OCa (argònids). La molècula de N_2 (homopolar) té, segons KOSSEL, 10 electrons perifèrics.

Les figures següents ofereixen alguns exemples gràfics de la teoria de KOSSEL:

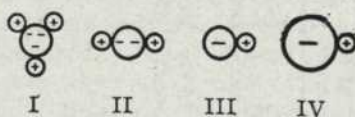


Fig. 5

L'hidrogen degut al petit tamany del seu àtom respecte al dels demés ions, posseeix una gran força d'enllaç. La solidesa dels lligams entre àtoms depèn de llur càrrega elèctrica i de llur volum. Tant com més petit sigui un ion més aprop arribaran del seu centre els altres ions i més sòlida serà la unió. En la figura els cercles + són d'H i els d'altres ions molt majors amb càrregues lliures negatives. La solidesa decreix del model I al IV.

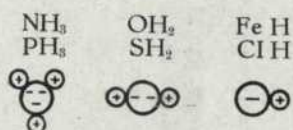


Fig. 6

En aquesta sèrie (pàg. 553) la solidesa de l'enllaç creix de dreta a esquerra i de baix a dalt, degut a què els volums atòmics augmenten del N al P, de l'O al S i del F al Cl i les càrregues disminueixen en l'ordre assenyalat pels models.

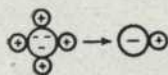


Fig. 7

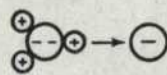


Fig. 8

Tal com s'assenyala en el text, en la dissociació es desprèn un ion H^+ . Aquest ion en la solució aquosa i en presència de NH_3 s'addiciona a l' NH_3 per formar el catió amoni (pàg. 553). La fig. 8 dona l'exemple de la dissociació del FH en F^- i H^+ .

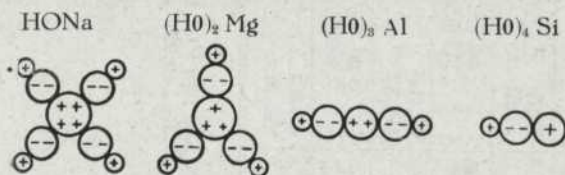


Fig. 9



Fig. 10

Aquestes figures mostren els esquemes de càrrega de les molècules indicades i il·lustraran les consideracions que sobre l'estructura dels respectius cossos es fan en el text (pàg. 554). En la primera sèrie la dissociació s'efectua per separació del ion central i del ion oxigen o sigui dissociació del ion hidròxil OH^- (compost bàsic), mentre que en la segona es dissocia un ion H^+ (compost àcid).

Agrupament dels electrons en els àtoms dels elements

	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃	7 ₁ 7 ₂
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 (1)					
10 Ne	2	4 4					
11 Na	2	4 4	1				
12 Mg	2	4 4	2				
13 Al	2	4 4	2 (1)				
18 Ar	2	4 4	4 4				
19 K	2	4 4	4 4	1			
20 Ca	2	4 4	4 4	2			
21 Sc	2	4 4	4 4 1	(2)			
22 Ti	2	4 4	4 4 2	(2)			
29 Cu	2	4 4	6 6 6	1			
30 Zn	2	4 4	6 6 6	2			
31 Ga	2	4 4	6 6 6	2 1			
36 Kr	2	4 4	6 6 6	4 4			
37 Rb	2	4 4	6 6 6	4 4	1		
38 Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2		
39 It	2	4 4	6 6 6	4 4 1	(2)		
40 Zr	2	4 4	6 6 6	4 4 2	(2)		
47 Ag	2	4 4	6 6 6	6 6 6	1		
48 Cd	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2		
49 In	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1		
54 Xe	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4		
55 Cs	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1	
56 Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2	
57 La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	(2)	
58 Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	(2)	
59 Pr	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	(2)	
71 Lu	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	(2)	
72 Hf	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	(2)	
79 Au	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1	
80 Hg	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2	
81 Tl	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1	
86 Rn	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	
87 -	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	1
88 Ra	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	2
89 Ac	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 1	(2)
90 Th	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 2	(2)
118?	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	8 8 8 8	6 6 6	4 4

Fig. 11

II. Les idees de l'autor referents a la distribució dels electrons en les diverses òrbites quàntiques i a com aquestes es van omplint successivament, quedaran molt aclarides per la Taula que mostra l'agrupament dels electrons en les òrbites dels àtoms dels elements. Els números que encapçalan les columnes verticals indiquen el número de quanta de les òrbites i els subíndexs es refereixen a la distinta forma que poden tenir les òrbites del mateix nombre de quants. Es consideren òrbites del ma-

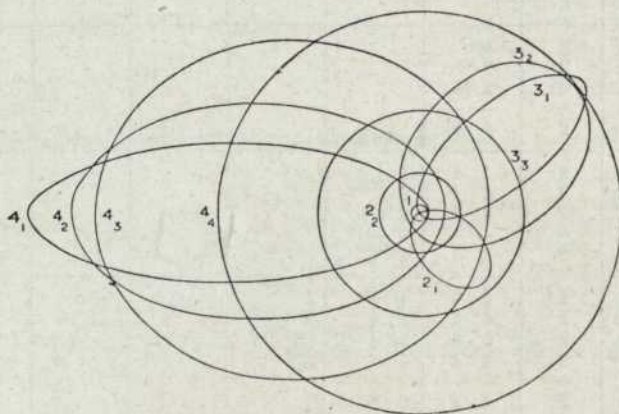


Fig. 12

teix nombre de quants aquelles que posseeixen l'eix major de la mateixa longitud. La fig. 12 (àtom d'hidrogen) n'és un exemple. Per poder seguir més còmodament l'exposició públicament, així mateix, la taula periòdica dels elements.

Els gravats d'aquestes notes addicionals són trets de "Química inorgànica" del Prof. EPHRAIM (trad. Sr. SUREDA I BLANES) i Química ultraestructural del Sr. A. STOKES (trad. Sr. MOLES).